

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 195 15 629 A 1

51 Int. Cl. 6:  
H 01 M 4/50  
H 01 M 4/26  
C 01 G 45/00

DE 195 15 629 A 1

21 Aktenzeichen: 195 15 629.3  
22 Anmeldetag: 28. 4. 95  
23 Offenlegungstag: 31. 10. 96

71 Anmelder:  
Varta Batterie AG, 30419 Hannover, DE  
74 Vertreter:  
Kaiser, D., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 65779 Kelkheim

72 Erfinder:  
Kemmler-Sack, Sibylle, Prof. Dr., 72074 Tübingen, DE; Endres, Peter, 72108 Rottenburg, DE; Praas, Hans-Walter, Dr., 65779 Kelkheim, DE

54 Verfahren zur Herstellung eines Lithiummanganoxid-Spinells als Kathodenmaterial für Lithium-Sekundärbatterien

55 Durch Reaktion eines Mangansalzes und einer Lithiumverbindung in feindisperser Phase oder in klarer Lösung mit Zitronensäure wird ein metallorganisches Salzgemisch erhalten und dieses nach Entfernung des Dispersionsmittels ( $H_2O$ , Äthanol, unpolares Lösungsmittel) durch Abdampfen, vorzugsweise durch Sprührocknung, zu einer Lithiummanganoxidverbindung mit Spinellstruktur thermisch zersetzt. Das nach Vermahlen und Nachtempern erhaltene Endprodukt ist trotz relativ niedriger Synthesetemperatur (~ 500°C) phasenrein und unterscheidet sich von Spinellen gleicher Zusammensetzung, die jedoch auf keramischem Wege hergestellt wurden, durch eine deutlich kleinere Gitterkonstante. Mit dem geschrumpften Gitter ist ein gutes Kapazitätsverhalten und eine gute Zyklusstabilität verbunden.

DE 195 15 629 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiummanganoxid-Spinells zur Verwendung als aktives Material der positiven Elektrode in Lithium-Sekundärbatterien.

Aufgrund ihrer Befähigung, Li-Ionen in ihrer offenen Skelettstruktur reversibel zu intercalieren und zu deintercalieren, stellen Lithiummanganoxid-Spinelle ein vielversprechendes Kathodenmaterial für elektrochemische Sekundärelemente mit negativen Lithiumelektroden dar. Letztere können aus dem reinen Lithiummetall oder einer Lithiumlegierung bestehen, besonders vorteilhaft aber aus einer ebenfalls für eine Einlagerung und Auslagerung von Lithium geeigneten Wirtszstruktur, z. B. aus einem hochporösen Kohlematerial, gebildet sein.

Wird aus einem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinell Lithium elektrochemisch ausgelagert, bis theoretisch nur noch  $\text{MnO}_2$  vorhanden ist, wobei der durchschnittliche Oxidationsgrad des Mangans von 3,5 auf 4,0 ansteigt entspricht dies einer Ladung der Spinell-Kathode. Umgekehrt findet durch Einlagerung von weiterem Lithium eine Entladung statt. Der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinell bildet auf diese Weise in dem einen Fall das Entladeprodukt eines Li-ärmeren Spinells, im anderen Falle das Ladeprodukt einer Li-reicherer Verbindungsreihe  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  mit  $0 \leq x \leq 1$ , die allerdings keine homogene Phase bildet, weil das Endglied  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  nicht im kubischen Spinellgitter kristallisiert, sondern tetragonale Symmetrie besitzt.

Zwischen stöchiometrischen Spinellen wie z. B.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  oder  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  ( $= \text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ ) gibt es andererseits Übergänge, bei denen sich das Mn/O-Verhältnis innerhalb gewisser Grenzen ändert, die Spinellstruktur aber erhalten bleibt. Von Thackeray (DE-OS 43 28 755) wurden derartige Spinellphasen durch die allgemeine Formel  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$  mit  $0 \leq x \leq 0,33$  und  $0 \leq \delta \leq 0,5$  beschrieben, wobei Werte der Laufparameter  $x$  und  $\delta$  derart miteinander korrespondieren sollen, daß die mittlere Oxidationsstufe des Mangans innerhalb des Bereiches 3,5 bis 4,0 liegt und noch keine Deformation des Spinellgitters eintritt.

Von M.N. Richard et al. (Solid State Ionics 73 (1994) 81–91) wurde auch bereits ein sauerstoffdefizitärer Spinell  $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_{4-\delta}$  charakterisiert.

Bei der Kathodenreaktion in der elektrochemischen Zelle ist die Diffusion des Lithiums im Spinellgitter der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, weshalb ein sehr feinteiliges Kathodenmaterial mit hoher spezifischer Oberfläche erwünscht ist. Diesem Wunsch trägt die übliche Herstellungsweise von Lithiummanganoxid-Spinellen, bei der es sich um ein keramisches Verfahren handelt, nicht immer Rechnung, weil sich Korngröße und Oberfläche leicht einer Kontrolle entziehen.

Gemäß US-PS 5240794 wird bei einer solchen keramischen Synthese ein Lithiumsalz, Lithiumoxid oder Lithiumhydroxid mit einem Mangansalz, einem Manganoxid, Manganhydroxid oder gegebenenfalls auch mit einem Lithiummanganoxid gemischt und die Mischung in nichtreduzierender Atmosphäre bis zu 168 h bei Temperaturen zwischen 350°C und 900°C geäugt.

Andere bekannte Wege der Herstellung von Spinellen haben die Verwendung organischer Lithium- oder Mangansalze mindestens einen der Reaktionspartner gemeinsam. So geht gemäß DE-OS 43 27 760 aus einer Mischung von Mangandioxid mit Lithiumformiat oder Lithiumacetat, deren Mengenanteile so abgestimmt sind, daß sich ein Molverhältnis  $\text{Mn} : \text{Li} = 2 : x$  mit 0,5

$< x < 1,5$  ergibt, durch Glühbehandlung bei 600°C bis 750°C ein feinkristalliner Lithium-Manganspinell her vor.

Tomoki Tsumura et al. (J. Mater. Chem. 1993, 3 (9), 995–996) erhielten ebenfalls einen einphasigen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinell durch thermische Zersetzung von Lithiumtartrat und Mangantartrat bei relativ niedriger Temperatur zwischen 250°C und 600°C, wobei das Salzgemisch als "Precursor" für den Spinell zunächst durch Umsetzen von Lithiumazetat und Manganazetat mit Weinsäure in alkoholischer Lösung und Abdampfen des Alkohols sowie der Essigsäure gewonnen worden war.

Ebenfalls zu einem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinell führt nach P. Barboux et al. (J. Solid State Chem. (1991), 94, 185–196) die thermische Zersetzung eines homogenen  $\text{Li}/\text{Mn}$ -Acetat-Hydrats, welches als Copräzipitat aus einer wässrigen Manganacetat-Lösung durch vorsichtige pH-Wert-Anhebung mittels Zugabe von  $\text{LiOH}$  und  $\text{NH}_4\text{OH}$  erhalten wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von in Lithium-Sekundärbatterien als Elektrodenmaterial verwendbaren Lithiummanganoxid-Verbindungen mit Spinellstruktur anzugeben, dessen Produkte sich durch gute Anfangskapazitäten, gute Zyklenstabilität und durch Unempfindlichkeit gegen Hochtemperaturlagerung auszeichnen. Das Verfahren selbst soll aus möglichst einfach durchzuführenden Schritten bestehen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das in Anspruch 1 definierte Verfahren gelöst.

Danach werden eine Lithiumverbindung und ein Mangansalz zunächst in ein flüssiges Medium eingebracht und in diesem entweder gelöst oder dispergiert. Die hochdispersen und dadurch besonders gleichmäßig verteilten Komponenten werden darauf mit einer aliphatischen zwei- oder mehrbasischen Carbonsäure mit maximal einer Hydroxylgruppe oder einem Salz derselben zur Reaktion gebracht. Das Umsetzungsprodukt wird darauf von dem Dispersionsmittel, welches flüchtig ist, durch Abdampfen befreit, wobei gleichzeitig flüchtige Nebenprodukte der Umsetzung wie beispielsweise aus  $\text{MnCO}_3$  freigesetztes  $\text{CO}_2$  oder aus Manganacetat freigesetzte Essigsäure entfernt werden.

Als Dispersionsmittel kommt im allgemeinen  $\text{H}_2\text{O}$  in Frage. Es können aber auch wasserähnliche organische Lösungsmittel polaren Charakters, z. B. Äthanol, sowie unpolare nichtwässrige Lösungsmittel verwendet werden.

Die aliphatische Carbonsäure wird erfindungsgemäß aus der Gruppe Zitronensäure, Oxalsäure, Apfelsäure ausgewählt. Diese Säuren sind befähigt, mit mehrwertigen Metallkationen (Mn) stabile Komplexsalze vom Typ der Chelatkomplexe zu bilden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung der Zitronensäure.

Die Abtrennung des Dispersionsmittels vom Umsetzungsprodukt erfolgt gewöhnlich durch einen Trocknungsprozeß bei Temperaturen von mehr als 100°C. Als eine besonders vorteilhafte und praktische Maßnahme hat sich ein Sprührocknen erwiesen.

Der nächste Verfahrensschritt besteht in der thermischen Zersetzung des zuvor fein vermahlenen Trockenkückstandes an Luft bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C, vorzugsweise um ca. 500°C. Das Zersetzungprodukt wird nach dem Abkühlen erneut fein verrieben und abschließend unter den eben genannten Temperaturbedingungen getempert bzw. geäugt.

Je nach Wahl der Li-haltigen und der Mn-haltigen Ausgangssubstanzen sowie der Dispersionsflüssigkeit

kann das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren gewissen Abwandlungen unterliegen. Weiter unten werden 3 verschiedene Synthesewege als Ausführungsbeispiele beschrieben, in denen jedoch stets Zitronensäure als das bevorzugte Fällungsreagenz eingesetzt ist. Unter anderem lassen sich den Beispielen auch nähere Angaben über die Dauer der einzelnen Behandlungsschritte entnehmen.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Lithiummanganoxid-Spinelle eine nahezu doppelt so hohe Schüttdichte wie bekannte Lithiummanganoxid-Spinelle. Daraus resultiert eine Verdopplung der erzielbaren volumetrischen Energiedichte angegeben in Watt pro Liter.

Das nach der thermischen Zersetzung jeweils anfallende Endprodukt wird mittels Röntgen-Pulverdiffraktometer auf seine Einphasigkeit und Gitterkonstante untersucht. Durch potentiometrische Titration (Fe (II)/Ce (IV)) wird die mittlere Oxidationsstufe des Mangans festgestellt und durch ICP-Analyse der Li- und Mn-Gehalt der Probe bestimmt.

### Synthese 1

Zur Darstellung eines Spinells der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.042}\text{Mn}_{1.958}\text{O}_{4.01}$  werden 18.0000 g  $\text{MnCO}_3$  und 3.4971 g  $\text{LiOH} \times 1\text{H}_2\text{O}$  in 300 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$  suspendiert, 50.4181 g Zitronensäuremonohydrat (reinst, Merck) zugegeben, 20 min bei Raumtemperatur, dann nochmals 20 min bei 100°C gerührt, bis keine  $\text{CO}_2$ -Entwicklung mehr zu beobachten ist und ein Farbumschlag der Suspension von hellbraun nach weiß erfolgt, bevor in einem Gebälästrockenschrank bei 170°C zur Trockne eingedampft wird. Die auf diese Weise erhaltene harte, hellgelbe Masse wird in einer Achatkugelmühle zu einem feinen Pulver gemahlen, dieses in einer Korundwanne 4 h bei 500°C an Luft zersetzt, bei dieser Temperatur aus dem Ofen genommen, an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Achatreibschale fein verrieben, weitere 4 h bei 500°C geglüht und abschließend nach erneuter Entnahme bei der Präparationstemperatur aus dem Ofen an Luft abgekühlt.

Die Untersuchung der Probe ergab

- a. Einphasigkeit
- b. Gitterkonstante  $a = 8.209 \text{ \AA}$
- c. mittlere Oxidationsstufe des Mn: 3,56 (theroret. 3,56)

### Synthese 2

Zur Darstellung eines Spinells der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$  werden 45.0000 g  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  und 4.0284 g  $\text{LiOH} \times 1\text{H}_2\text{O}$  und 58.7544 g Zitronensäuremonohydrat in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$  gelöst. Die klare, leicht rosa gefärbte Lösung wird in einem Sprühtröckner (Einlaßtemperatur 205°C, Auslaßtemperatur 105–107°C (max. 111°C)), versprüht. Das auf diese Weise erhaltene weiße Pulver wird in einer Korundwanne 4 h bei 500°C an Luft zersetzt, bei dieser Temperatur aus dem Ofen genommen, an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Achatreibschale fein verrieben, weitere 4 h bei 500°C geglüht und abschließend, nach erneuter Entnahme bei der Präparationstemperatur aus dem Ofen an Luft abgekühlt.

Die Untersuchung der Probe ergab

- a. Einphasigkeit

- b. Gitterkonstante  $a = 8.224 \text{ \AA}$
- c. mittlere Oxidationsstufe des Mn: 3,53 (theoret. 3,54)

### Synthese 3

Zur Darstellung eines Spinells der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$  werden 20.0000 g  $\text{MnCO}_3$ , 3.8175 g  $\text{LiOH} \times 1\text{H}_2\text{O}$  bzw. 3.3610 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 50.9080 g bzw. 42.1688 g Zitronensäure  $\text{H}_2\text{O}$ -frei (Merck) und 100 ml Petrolether (Mahlhilfsflüssigkeit) in einer Achatkugelmühle zu einem feinen Pulver gemahlen, dieses nach Entfernen des Petrolethers in einer Korundwanne 4 h bei 500°C an Luft zersetzt, bei dieser Temperatur aus dem Ofen genommen, an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Achatreibschale fein verrieben, weitere 4 h bei 500°C geglüht und abschließend nach erneuter Entnahme bei der Präparationstemperatur aus dem Ofen an Luft abgekühlt.

Die Untersuchung der Probe ergab

- a. Einphasigkeit
- b. Gitterkonstante  $a = 8.217 \text{ \AA}$
- c. mittlere Oxidationsstufe des Mn: 3,54 (theoret. 3,54)

Es wurde gefunden, daß sich gemäß vorstehend angegebenen Verfahrensschritten Lithiummanganoxid-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 \pm \delta$  mit  $0 \leq x \leq 0,33$  und  $0 \leq \delta \leq 0,5$  darstellen lassen, die sich als röntgenographisch einheitliche Spinelle erweisen.

Eine besondere Eigenschaft der nach der neuen Präparationsmethode hergestellten Spinelle besteht aber darin, daß ihre Gitterkonstanten um einen signifikanten Betrag kleiner sind als bei Spinellen gleicher Zusammensetzung, die auf konventionelle Weise nach dem keramischen Verfahren hergestellt wurden.

Die durch das neue Verfahren erhaltenen Produkte sind somit in ihrem Ausgangszustand, in dem sie als Kathodenmaterial eingesetzt werden und der von der "Startstöchiometrie"  $x$  abhängt, durch die Gitterkonstante, den Manganoxidationsgrad und das Mn/O-Verhältnis eindeutig definiert.

Beim Laden verkleinert sich die Gitterkonstante infolge Kontraktion des Sauerstoffgitters noch weiter, wobei der Ladevorgang aus einer Auslagerung (Entdotierung) von Lithium besteht. Beim Entladen findet Wiedereinlagerung von Lithium statt, die bis zum ursprünglichen Lithiumgehalt führen kann.

In Fig. 1 sind Gitterkonstanten  $a$  [ $\text{\AA}$ ] einer Anzahl von Spinellen  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 \pm \delta$  gegen den Li-Anteil  $x$  aufgetragen. Die Spinelle sind einerseits nach dem konventionellen keramischen Verfahren, zum anderen Teil durch die erfindungsgemäß hergestellte Zitronensäure-Synthese hergestellt worden. Die Figur zeigt eindeutig, daß erfindungsgemäß hergestellte Spinelle (leere Quadrate) gegenüber konventionell hergestellten Spinellen (volle Quadrate) mit jeweils gleichem Li-Gehalt (und damit vergleichbarem Ladezustand) eine wesentlich kleinere, um ca. 0,4% geschrumpfte Gitterkonstante besitzen.

Als Vorteile des neuen Syntheseverfahrens mit Hilfe komplexierender organischer Säuren ergeben sich, wie aus den Ausführungsbeispielen hervorgeht, relativ niedrige Synthesetemperaturen um 500°C und kurze Reaktionszeiten von 4 bis 12 h.

Die niedrige Synthesetemperatur findet vor allem in der Verbrennung des metallorganischen Salzgemisches

während der Zersetzung, da diese ein exothermer Vorgang ist und einer geringeren Wärmezufuhr von außen bedarf, eine Erklärung. Trotzdem liefert das erfundungsgemäße Herstellungsverfahren die jeweils gewünschten und aus dem Verhältnis der Materialeinwaagen stöchiometrisch vorberechneten Spinelle. Beim keramischen Verfahren hingegen erhält man bei Niedertemperaturpräparation lithiumreiche Spinelle und als Fremdphase Manganoxide.

Das geschrumpfte Gitter erfundungsgemäß hergestellter Spinelle ist außerdem verantwortlich für gute Kapazitäten und Zyklustabilität.

## Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Herstellung eines Lithiummanganoxid-Spinells zur Verwendung als aktives Material der positiven Elektrode in Lithium-Sekundärbatterien, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lithiumverbindung und ein Mangansalz in disperser Phase mit einer aliphatischen zwei- oder mehrbasi- 20 schen Carbonsäure mit maximal einer Hydroxylgruppe oder deren Salz umgesetzt werden, daß das Dispersionsmittel einschließlich Nebenprodukten der Umsetzung durch Trocknung verflüchtigt wird, 25 daß der Trockenrückstand zu feinem Pulver vermahlen und bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C thermisch zersetzt wird und daß das Zersetzungspraktikum nach Abkühlen erneut fein gemahlen und bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C 30 geäugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn- 35 zeichnet, daß die Oxykarbonsäure aus der Gruppe Zitronensäure, Oxalsäure, Apfelsäure ausgewählt ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispersionsmittel durch Sprührocknen verflüchtigt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

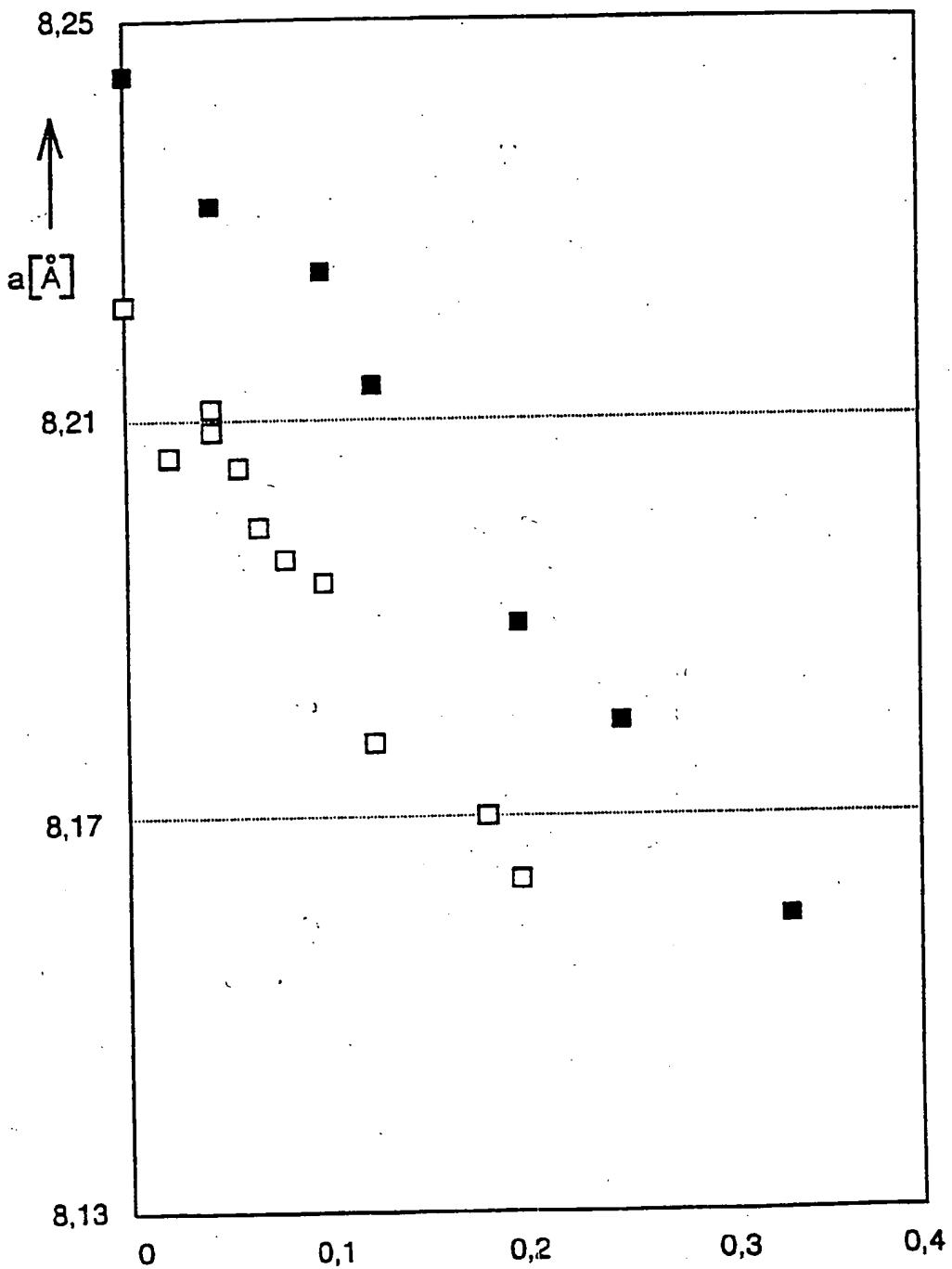
 $X \longrightarrow$ 

Fig. 1

602 044/322